

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Jc826 U.S. PTO
10/040433
01/09/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月20日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-042927

出 願 人

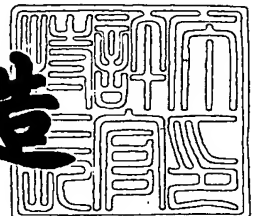
Applicant(s):

三洋電機株式会社

2001年10月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3090750

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA1011001

【提出日】 平成13年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 吉村 精司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 中島 宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社
社内

【氏名】 神野 丸男

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極集電体に正極材料を付与した正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池において、上記の正極集電体に、マンガンが 0.1～10 重量%の範囲で含有されたアルミニウム合金で構成された充填空間を有する基材を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載したリチウム二次電池において、上記の正極集電体に用いる充填空間を有する基材がラスであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載したリチウム二次電池において、上記の正極集電体が、マンガンの他に銅，マグネシウム，亜鉛から選択される少なくとも 1 種の元素が含有されたアルミニウム合金で構成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】 請求項 3 に記載したリチウム二次電池において、上記のアルミニウム合金で構成された正極集電体に含有された銅，マグネシウム，亜鉛から選択される少なくとも 1 種の元素の量が 0.1～1 重量%の範囲であることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、正極集電体に正極材料を付与した正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池に係り、特に、その正極に用いる正極集電体を改善して、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させた点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池として、非水系溶媒に溶質を溶解させた非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力のリチウム

二次電池が利用されるようになった。

【0003】

ここで、このようなりチウム二次電池においては、その正極として、一般に、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウム等の正極材料と結着剤等とを混合させた正極合剤を、アルミニウム箔や発泡アルミニウムからなる正極集電体に付与したものが用いられていた。

【0004】

しかし、このようにアルミニウム箔や発泡アルミニウムからなる正極集電体に正極合剤を付与した正極をリチウム二次電池に使用し、このリチウム二次電池において充放電を繰り返して行った場合、正極合剤が正極集電体から分離し、正極材料と正極集電体との接触性が悪くなって、放電容量が次第に低下し、十分な充放電サイクル特性が得られないという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、正極集電体に正極材料を付与した正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、このリチウム二次電池を繰り返して充放電させた場合に、正極合剤が正極集電体から分離するのを防止して、正極材料と正極集電体とが十分に接触されるようにし、充放電により放電容量が次第に低下するのを抑制して、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この発明におけるリチウム二次電池においては、上記のような課題を解決するため、正極集電体に正極材料を付与した正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池において、上記の正極集電体に、マンガンが0.1～10重量%の範囲で含有されたアルミニウム合金で構成された充填空間を有する基材を用いるようにしたのである。

【0007】

ここで、この発明におけるリチウム二次電池において、上記の正極集電体をマンガガンが0.1～10重量%の範囲で含有されたアルミニウム合金で構成するようにしたのは、アルミニウム合金中におけるマンガンの量が0.1重量%未満になると、この正極集電体の強度が弱くなって、この正極集電体における正極材料の保持力が弱くなり、充放電を繰り返して行った場合に、この正極集電体に対する正極材料の接触が低下して、充放電サイクル特性が悪くなる一方、アルミニウム合金中におけるマンガンの量が10重量%を越えると、アルミニウム合金中におけるマンガガンが非水電解質に溶出しやすくなり、この正極集電体の非水電解質に対する耐蝕性が低下して、充放電サイクル特性が悪くなるためである。

【0008】

そして、この発明におけるリチウム二次電池のように、正極集電体に、マンガガンが0.1～10重量%の範囲で含有されたアルミニウム合金で構成された充填空間を有する基材を用いると、この正極集電体に正極材料が強固に保持されるようになり、充放電を繰り返して行った場合においても、この正極集電体と正極材料とが十分に接触して、放電容量が低下するのが抑制され、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が向上する。

【0009】

ここで、この発明におけるリチウム二次電池において、正極集電体に用いる充填空間を有する基材としては、ラス（フラットラスを含む。）、焼結体、発泡体、線材を組合せた網状体、線材をランダムに絡み合わせた集合体等を用いることができ、特に、正極集電体における導電性に優れると共に、正極材料が強固に保持されるラス（フラットラスを含む。）を用いることが好ましい。

【0010】

また、この正極集電体を構成するアルミニウム合金として、マンガガンが0.1～10重量%の範囲で含有されると共に、銅、マグネシウム、亜鉛から選択される少なくとも1種の元素が含有されたものを用いると、この正極集電体における強度がさらに高くなって、この正極集電体に正極材料がより強固に保持され、リチウム二次電池における充放電サイクル特性がさらに向上する。

【0011】

ここで、このようにアルミニウム合金に銅、マグネシウム、亜鉛から選択される少なくとも1種の元素を含有させるにあたり、その量が少ないと、これらの元素による効果が得られない一方、その量が多くなり過ぎると、非水電解質に対する合金の耐蝕性が低下するため、上記のアルミニウム合金中における銅、マグネシウム、亜鉛から選択される少なくとも1種の元素の量が、0.1～2重量%の範囲になったものを、より好ましくは0.1～1重量%の範囲になったものを用いるようにする。

【0012】

なお、この発明におけるリチウム二次電池は、正極集電体に、上記のようなアルミニウム合金で構成された充填空間を有する基材を用いることを特徴とするものであり、このリチウム二次電池に使用する正極材料や負極材料や非水電解質については特に限定されず、従来より一般に使用されている公知の材料を用いることができる。

【0013】

【実施例】

以下、この発明に係るリチウム二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係るリチウム二次電池においては充放電サイクル特性が向上することを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明におけるリチウム二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0014】

(実施例1)

実施例1においては、下記のようにして作製した正極と負極とを用いると共に、下記のようにして調製した非水電解液を用い、図1に示すような扁平なコイン型になったリチウム二次電池を作製した。

【0015】

〔正極の作製〕

正極を作製するにあたっては、正極材料に LiCoO_2 粉末を用い、この LiCoO_2 粉末を85重量部、導電剤である炭素粉末を10重量部、結着剤である

ポリフッ化ビニリデン粉末を 5 重量部の割合で混合させた正極合剤に、N-メチル-2-ピロリドン液を加えてスラリーを調製した。

【0016】

また、このスラリーを塗布させる正極集電体 1 a としては、マンガンを含 1 重量 % 含有したアルミニウム-マンガン合金 (Al-Mn 合金) で構成され、空隙率が 20 %、厚さが 250 μ m になった図 2 に示すようなフラットラスを用いるようにした。

【0017】

そして、上記のペーストをこの正極集電体 1 a の片面にドクターブレード法により塗布し、これを 150℃で乾燥させた後、これを打ち抜いて、直径が 17 mm、厚みが 1.0 mm の円板状になった正極 1 を作製した。

【0018】

〔負極の作製〕

負極を作製するにあたっては、負極材料に天然黒鉛粉末を用い、この天然黒鉛粉末を 95 重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを 5 重量部の割合で混合させた負極合剤に、N-メチル-2-ピロリドン液を加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ 20 μ m の銅製の負極集電体 2 b の片面にドクターブレード法により塗布し、これを 150℃で乾燥させた後、これを打ち抜いて、直径が 17 mm、厚みが 1.0 mm の円板状になった負極 2 を作製した。

【0019】

〔非水電解液の調製〕

非水電解液を調製するにあたっては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質としてヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を 1 mol/l の濃度になるように溶解させて、非水電解液を調製した。

【0020】

〔電池の作製〕

電池を作製するにあたっては、図 1 に示すように、上記のように作製した正極 1 と負極 2 との間に上記の非水電解液を含浸させたポリプロピレン製の微多孔膜

からなるセパレータ 3 を挟み、この状態で正極缶 4 a と負極缶 4 b とからなる電池容器 4 内に收容させ、正極 1 を正極集電体 1 a を介して正極缶 4 a に接続させる一方、負極 2 を負極集電体 2 a を介して負極缶 4 b に接続させ、この正極缶 4 a と負極缶 4 b との周辺部にポリプロピレン製の絶縁パッキン 5 を設け、正極缶 4 a をかしめて正極缶 4 a と負極缶 4 b との間を封口させると共に、この絶縁パッキン 5 により正極缶 4 a と負極缶 4 b とを電氣的に絶縁させて、直径が 24 mm、厚みが 3 mm になったリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 2 1 】

ここで、上記の負極缶 4 b には、厚さが 0.25 mm になった SUS 304 からなるステンレス鋼の外側面に厚さが 0.002 mm のニッケルメッキ層を設けたものを用いるようにし、また上記の正極缶 4 a には、厚さが 0.05 mm のアルミニウムと厚さが 0.20 mm になった SUS 316 L からなるステンレス鋼とのクラッド材におけるステンレス鋼の上に厚さが 0.002 mm のニッケルメッキ層を設けたものを用いるようにした。

【 0 0 2 2 】

(実施例 2 ～ 6)

実施例 2 ～ 6 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、使用する正極集電体 1 a の種類だけを変更させるようにした。

【 0 0 2 3 】

ここで、実施例 2 においては、正極集電体 1 a として、マンガンを含 1 重量% 含有したアルミニウム－マンガン合金 (Al－Mn 合金) で構成されて、空隙率が 10%、厚さが 500 μ m になったラスを用いるようにした。

【 0 0 2 4 】

また、実施例 3 においては、正極集電体 1 a として、マンガンを含 1 重量% 含有したアルミニウム－マンガン合金 (Al－Mn 合金) で構成されて、空隙率が 50%、厚さが 100 μ m になった焼結体を用いるようにした。

【 0 0 2 5 】

また、実施例 4 においては、正極集電体 1 a として、マンガンを含 1 重量% 含有したアルミニウム－マンガン合金 (Al－Mn 合金) で構成されて、孔径が 50

0 μ m、空隙率が 1 0 %、厚さが 5 0 0 μ m になった発泡体を用いるようにした。

【 0 0 2 6 】

また、実施例 5 においては、正極集電体 1 a として、マンガンを含む 1 重量%含有したアルミニウム-マンガン合金 (A l - M n 合金) で構成された直径 1 0 0 μ m の線材をランダムに絡め、空隙率が 5 %、厚さが 1 m m になった線材の集合体を用いるようにした。

【 0 0 2 7 】

また、実施例 6 においては、正極集電体 1 a として、マンガンを含む 1 重量%含有したアルミニウム-マンガン合金 (A l - M n 合金) で構成された直径 1 0 0 μ m の線材を用いて、目開き 4 0 0 μ m になった 5 0 メッシュの網状体を用いるようにした。

【 0 0 2 8 】

そして、上記のような正極集電体 1 a を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 2 ~ 6 の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 2 9 】

(比較例 1)

比較例 1 においても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、使用する正極集電体 1 a の種類だけを変更させるようにした。

【 0 0 3 0 】

ここで、比較例 1 においては、正極集電体 1 a として、マンガンを含む 1 重量%含有したアルミニウム-マンガン合金 (A l - M n 合金) で構成され、厚みが 5 0 μ m になった箔を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 1 のリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 1 】

(比較例 2)

比較例 2 においても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、使用する正極集電体 1 a の種類だけを変更させるようにした。

【 0 0 3 2 】

ここで、比較例 2 においては、正極集電体 1 a として、孔径が 5 0 0 μ m、空隙率が 1 0 %、厚さが 5 0 0 μ m になったアルミニウム製の発泡体を用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 2 のリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 3 】

(比較例 3)

比較例 3 においても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、使用する正極集電体 1 a の種類だけを変更させるようにした。

【 0 0 3 4 】

ここで、比較例 3 においては、正極集電体 1 a として、空隙率が 2 0 %、厚さが 2 5 0 μ m になったアルミニウム製のフラットラスを用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、比較例 3 のリチウム二次電池を作製した。

【 0 0 3 5 】

(比較例 4)

比較例 4 においても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、使用する正極集電体 1 a の種類だけを変更させるようにした。

【 0 0 3 6 】

ここで、比較例 4 においては、正極集電体 1 a として、銅を 1 重量%含有したアルミニウム-銅合金 (A l - C u 合金) で構成され、空隙率が 2 0 %、厚さが 2 5 0 μ m になったフラットラスを用いるようにした。

【 0 0 3 7 】

(比較例 5)

比較例 5 においても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、使用する正極集電体 1 a の種類だけを変更させるようにした。

【 0 0 3 8 】

ここで、比較例 5 においては、正極集電体 1 a として、マグネシウムを 1 重量%含有したアルミニウム-マグネシウム合金 (A l - M g 合金) で構成され、空隙率が 2 0 %、厚さが 2 5 0 μ m になったフラットラスを用いるようにした。

【 0 0 3 9 】

(比較例 6)

比較例 6 においても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、使用する正極集電体 1 a の種類だけを変更させるようにした。

【 0 0 4 0 】

ここで、比較例 6 においては、正極集電体 1 a として、亜鉛を 1 重量%含有したアルミニウム-亜鉛合金 (A l - Z n 合金) で構成され、空隙率が 2 0 %、厚さが 2 5 0 μ m になったフラットラスを用いるようにした。

【 0 0 4 1 】

次に、上記のようにして作製した実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 6 の各リチウム二次電池について、2 5 $^{\circ}$ C の条件下においてそれぞれ充電電流 1 0 0 μ A で充電終止電圧 4 . 2 V まで充電させた後、放電電流 1 0 0 μ A で放電終止電圧 3 V まで放電させて、それぞれ 1 サイクル目の放電容量 Q_1 を測定した。

【 0 0 4 2 】

次いで、上記の充放電を 1 サイクルとして、上記の各リチウム二次電池について、それぞれ 5 0 サイクルの充放電を行って、5 0 サイクル目の放電容量 Q_{50} を測定し、下記の式により 5 0 サイクル目の容量残存率を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 4 3 】

$$\text{容量残存率 (\%)} = (Q_{50} / Q_1) \times 100$$

【 0 0 4 4 】

【表 1】

	正極集電体の種類		容量残存率 (%)
	形態	構成材料	
実施例 1	フラットラス	A l - M n 合金 (M n : 1 重量%)	9 5
実施例 2	ラス	A l - M n 合金 (M n : 1 重量%)	9 5
実施例 3	焼結体	A l - M n 合金 (M n : 1 重量%)	9 4
実施例 4	発泡体	A l - M n 合金 (M n : 1 重量%)	9 2
実施例 5	線材の集合体	A l - M n 合金 (M n : 1 重量%)	9 1
実施例 6	網状体	A l - M n 合金 (M n : 1 重量%)	9 1
比較例 1	箔	A l - M n 合金 (M n : 1 重量%)	8 3
比較例 2	発泡体	A l	8 5
比較例 3	フラットラス	A l	8 3
比較例 4	フラットラス	A l - C u 合金 (C u : 1 重量%)	8 3
比較例 5	フラットラス	A l - M g 合金 (M g : 1 重量%)	8 2
比較例 6	フラットラス	A l - Z n 合金 (Z n : 1 重量%)	8 1

【 0 0 4 5 】

この結果から明らかなように、正極集電体 1 a として、マンガンを含むアルミニウム-マンガン合金で構成され、充填空間を有するラス、フラットラス、焼結体、発泡体、線材の集合体、網状体からなる基材を用いた実施例 1～6 の各リチウム二次電池は、マンガンを含むアルミニウム-マンガン合金で構成されているが、充填空間を有しない箔からなる正極集電体 1 a を用いた比較例 1 のリチウム二次電池や、充填空間を有するが、アルミニウム単独、或いはマンガンを含まないアルミニウム合金で構成された正極集電体 1 a を用いた比較例 2～6 の各リチウム二次電池に比べて、50 サイクル後の容量残存率が高くなって、充放電サイクル特性が向上していた。

【 0 0 4 6 】

(実施例 A 1 ～ A 4)

実施例 A 1 ～ A 4 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、正極集電体 1 a として、アルミニウム－マンガン合金中におけるマンガンの量を変更させたフラットラスを用いるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 A 1 ～ A 4 の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 4 7 】

ここで、正極集電体 1 a を構成するアルミニウム－マンガン合金として、実施例 A 1 ではマンガンをも 0. 1 重量% 含むアルミニウム－マンガン合金を、実施例 A 2 ではマンガンをも 0. 5 重量% 含むアルミニウム－マンガン合金を、実施例 A 3 ではマンガンをも 5 重量% 含むアルミニウム－マンガン合金を、実施例 A 4 ではマンガンをも 1 0 重量% 含むアルミニウム－マンガン合金を用いるようにした。

【 0 0 4 8 】

そして、上記のように作製した実施例 A 1 ～ A 4 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、各リチウム二次電池における 5 0 サイクル目の容量残存率を求め、その結果を下記の表 2 に示した。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

	正極集電体の種類		容量残存率 (%)
	形態	Al-Mn合金中のMn量	
実施例 A 1	フラットラス	0. 1 重量%	9 1
実施例 A 2	フラットラス	0. 5 重量%	9 3
実施例 1	フラットラス	1 重量%	9 5
実施例 A 3	フラットラス	5 重量%	9 4
実施例 A 4	フラットラス	1 0 重量%	9 1

【0050】

この結果、正極集電体 1 a に、マンガンの量が 0. 1 ～ 1 0 重量%の範囲になったアルミニウム-マンガン合金で構成されたフラットラスを用いた実施例 A 1 ～ A 4 の何れのリチウム二次電池も、実施例 1 のリチウム二次電池と同様に、前記の比較例 1 ～ 6 の各リチウム二次電池に比べ、5 0 サイクル後の容量残存率が高くなって、充放電サイクル特性が向上していた。特に、アルミニウム-マンガン合金中におけるマンガンの量が 0. 5 ～ 5 重量%の範囲になったフラットラスを正極集電体 1 a に用いた実施例 1, A 2, A 3 のリチウム二次電池においては、さらに 5 0 サイクル後の容量残存率が高くなって、充放電サイクル特性がさらに向上していた。なお、マンガンの量が 0. 1 重量%未満になったアルミニウム-マンガン合金を用いて正極集電体 1 a を構成した場合、その強度が弱くて簡単に破壊され、正極 1 の作製が困難になり、またマンガンの量が 2 0 重量%になったアルミニウム-マンガン合金を用いて正極集電体 1 a を構成した場合、このリチウム二次電池の充電時に、正極集電体 1 a が腐食されて、充放電を適切に行うことができなかった。

【0051】

(実施例 B 1 ～ B 4)

実施例 B 1 ～ B 4 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、正極集電体 1 a として、マンガンの他に銅を含むアルミニウム－マンガン－銅合金（A l - M n - C u 合金）で構成され、空隙率が 2 0 %、厚さが 2 5 0 μ m になったフラットラスを用いるようにし、このアルミニウム－マンガン－銅合金中における銅の量を変更し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 B 1 ～ B 4 の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 5 2 】

ここで、正極集電体 1 a を構成するアルミニウム－マンガン－銅合金として、実施例 B 1 ではマンガンが 1 重量%、銅が 0. 1 重量% 含有されたアルミニウム－マンガン－銅合金を、実施例 B 2 ではマンガンが 1 重量%、銅が 0. 5 重量% 含有されたアルミニウム－マンガン－銅合金を、実施例 B 3 ではマンガンが 1 重量%、銅が 1 重量% 含有されたアルミニウム－マンガン－銅合金を、実施例 B 4 ではマンガンが 1 重量%、銅が 2 重量% 含有されたアルミニウム－マンガン－銅合金を用いるようにした。

【 0 0 5 3 】

そして、上記のように作製した実施例 B 1 ～ B 4 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、各リチウム二次電池における 5 0 サイクル目の容量残存率を求め、その結果を下記の表 3 に示した。

【 0 0 5 4 】

【表 3】

	正極集電体の種類		容量残存率 (%)
	形態	A l 合金中の M n 量, C u 量	
実施例 1	フラットラス	M n : 1 重量%, C u : 0 重量%	9 5
実施例 B 1	フラットラス	M n : 1 重量%, C u : 0.1 重量%	9 7
実施例 B 2	フラットラス	M n : 1 重量%, C u : 0.5 重量%	9 7
実施例 B 3	フラットラス	M n : 1 重量%, C u : 1 重量%	9 7
実施例 B 4	フラットラス	M n : 1 重量%, C u : 2 重量%	9 5

【0 0 5 5】

この結果、正極集電体 1 a にフラットラスを用い、この正極集電体 1 a をマンガンの他に銅を含むアルミニウム－マンガン－銅合金で構成した実施例 B 1 ～ B 4 の何れのリチウム二次電池も、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様に、前記の比較例 1 ～ 6 の各リチウム二次電池に比べ、5 0 サイクル後の容量残存率が高くなって、充放電サイクル特性が向上していた。特に、アルミニウム－マンガン－銅合金中における銅の量が 0. 1 ～ 1 重量%の範囲になった正極集電体 1 a を用いた実施例 B 1 ～ B 3 のリチウム二次電池においては、実施例 1 のリチウム二次電池に比べて、さらに 5 0 サイクル後の容量残存率が高くなり、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0 0 5 6】

(実施例 C 1 ～ C 4)

実施例 C 1 ～ C 4 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、正極集電体 1 a として、マンガンの他にマグネシウムを含むアルミニウム－マンガン－マグネシウム合金 (A l - M n - M g 合金) で構成され、空隙率が 2 0 %、厚さが 2 5 0 μ m になったフラットラスを用いるようにし、このアルミニウム－マンガン－マグネシウム合金中におけるマグネシウムの量を変更し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 C 1 ～ C 4

の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 5 7 】

ここで、正極集電体 1 a を構成するアルミニウム－マンガン－マグネシウム合金として、実施例 C 1 ではマンガンが 1 重量％，マグネシウムが 0. 1 重量％含有されたアルミニウム－マンガン－マグネシウム合金を、実施例 C 2 ではマンガンが 1 重量％，マグネシウムが 0. 5 重量％含有されたアルミニウム－マンガン－マグネシウム合金を、実施例 C 3 ではマンガンが 1 重量％，マグネシウムが 1 重量％含有されたアルミニウム－マンガン－マグネシウム合金を、実施例 C 4 ではマンガンが 1 重量％，マグネシウムが 2 重量％含有されたアルミニウム－マンガン－マグネシウム合金を用いるようにした。

【 0 0 5 8 】

そして、上記のように作製した実施例 C 1 ～ C 4 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、各リチウム二次電池における 5 0 サイクル目の容量残存率を求め、その結果を下記の表 4 に示した。

【 0 0 5 9 】

【表 4】

	正極集電体の種類		容量残存率 (%)
	形態	A l 合金中の M n 量, M g 量	
実施例 1	フラットラス	M n : 1 重量％, M g : 0 重量％	9 5
実施例 C 1	フラットラス	M n : 1 重量％, M g : 0.1 重量％	9 6
実施例 C 2	フラットラス	M n : 1 重量％, M g : 0.5 重量％	9 7
実施例 C 3	フラットラス	M n : 1 重量％, M g : 1 重量％	9 6
実施例 C 4	フラットラス	M n : 1 重量％, M g : 2 重量％	9 5

【 0 0 6 0 】

この結果、正極集電体 1 a にフラットラスを用い、この正極集電体 1 a をマンガン他にマグネシウムを含むアルミニウム-マンガン-マグネシウム合金で構成した実施例 C 1 ~ C 4 の何れのリチウム二次電池も、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様に、前記の比較例 1 ~ 6 の各リチウム二次電池に比べ、50 サイクル後の容量残存率が高くなって、充放電サイクル特性が向上していた。特に、アルミニウム-マンガン-マグネシウム合金中におけるマグネシウムの量が 0.1 ~ 1 重量% の範囲になった正極集電体 1 a を用いた実施例 C 1 ~ C 3 のリチウム二次電池においては、実施例 1 のリチウム二次電池に比べて、さらに 50 サイクル後の容量残存率が高くなり、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【 0 0 6 1 】

(実施例 D 1 ~ D 4)

実施例 D 1 ~ D 4 においては、上記の実施例 1 のリチウム二次電池における正極の作製において、正極集電体 1 a として、マンガン他に亜鉛を含むアルミニウム-マンガン-亜鉛合金 (Al-Mn-Zn 合金) で構成され、空隙率が 20 %、厚さが 250 μ m になったフラットラスを用いるようにし、このアルミニウム-マンガン-亜鉛合金中における亜鉛の量を変更し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、実施例 D 1 ~ D 4 の各リチウム二次電池を作製した。

【 0 0 6 2 】

ここで、正極集電体 1 a を構成するアルミニウム-マンガン-亜鉛合金として、実施例 D 1 ではマンガンが 1 重量%、亜鉛が 0.1 重量% 含有されたアルミニウム-マンガン-亜鉛合金を、実施例 D 2 ではマンガンが 1 重量%、亜鉛が 0.5 重量% 含有されたアルミニウム-マンガン-亜鉛合金を、実施例 D 3 ではマンガンが 1 重量%、亜鉛が 1 重量% 含有されたアルミニウム-マンガン-亜鉛合金を、実施例 D 4 ではマンガンが 1 重量%、亜鉛が 2 重量% 含有されたアルミニウム-マンガン-亜鉛合金を用いるようにした。

【 0 0 6 3 】

そして、上記のように作製した実施例 D 1 ~ D 4 の各リチウム二次電池についても、上記の実施例 1 のリチウム二次電池の場合と同様にして、各リチウム二次

電池における50サイクル目の容量残存率を求め、その結果を下記の表5に示した。

【0064】

【表5】

	正極集電体の種類		容量残存率 (%)
	形態	Al合金中のMn量, Zn量	
実施例1	フラットラス	Mn: 1重量%, Zn: 0重量%	95
実施例D1	フラットラス	Mn: 1重量%, Zn: 0.1重量%	96
実施例D2	フラットラス	Mn: 1重量%, Zn: 0.5重量%	96
実施例D3	フラットラス	Mn: 1重量%, Zn: 1重量%	96
実施例D4	フラットラス	Mn: 1重量%, Zn: 2重量%	95

【0065】

この結果、正極集電体1aにフラットラスを用い、この正極集電体1aをマンガンの他に亜鉛を含むアルミニウム-マンガン-亜鉛合金で構成した実施例D1～D4の何れのリチウム二次電池も、実施例1のリチウム二次電池の場合と同様に、前記の比較例1～6の各リチウム二次電池に比べ、50サイクル後の容量残存率が高くなって、充放電サイクル特性が向上していた。特に、アルミニウム-マンガン-亜鉛合金中における亜鉛の量が0.1～1重量%の範囲になった正極集電体1aを用いた実施例D1～D3のリチウム二次電池においては、実施例1のリチウム二次電池に比べて、さらに50サイクル後の容量残存率が高くなり、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0066】

なお、上記の各実施例におけるリチウム二次電池においては、正極合剤のペーストを正極集電体1aの片面に塗布した正極1を用いて、扁平なコイン型になったリチウム二次電池を作製するようにしたが、このリチウム二次電池の形状等は

特に限定されず、例えば、長い正極集電体の両面に正極合剤のペーストを塗布した正極を使用し、この正極と負極との間にセパレータを介してこれらを巻き、これを電池容器に収容させるようにしたリチウム二次電池においても、上記のような正極集電体を用いることにより、このリチウム二次電池における充放電サイクル特性が向上する。

【 0 0 6 7 】

【発明の効果】

以上詳述したように、この発明におけるリチウム二次電池においては、正極材料を付与させる正極集電体に、充填空間を有し、マンガンが 0. 1 ～ 1 0 重量% の範囲で含有されたアルミニウム合金で構成された基材を用いたため、この正極集電体に正極材料が強固に保持されるようになると共に、この正極集電体が非水電解質によって腐食されるということがなく、充放電を繰り返して行った場合においても、この正極集電体と正極材料とが十分に接触するようになった。

【 0 0 6 8 】

この結果、この発明のリチウム二次電池においては、充放電を繰り返して行った場合においても、放電容量が低下するのが抑制されて、充放電サイクル特性が向上した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の実施例及び比較例において作製したリチウム二次電池の概略断面図である。

【図 2】

この発明の実施例 1 におけるリチウム二次電池において使用したフラットラスからなる正極集電体の平面図である。

【符号の説明】

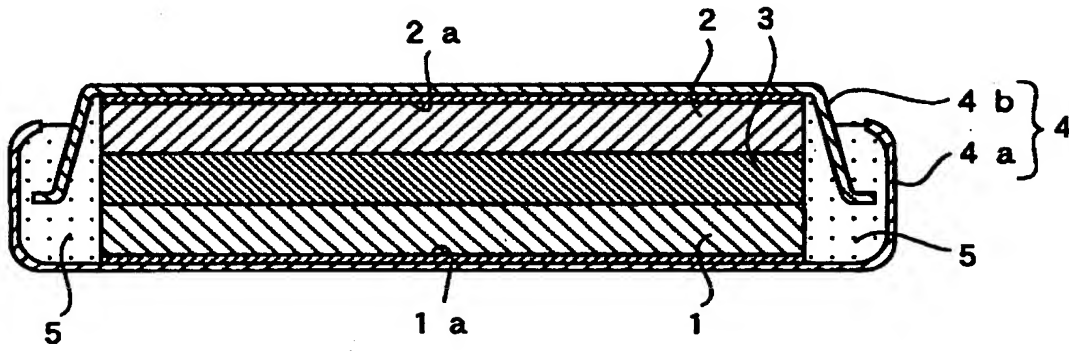
- 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体

3 セパレータ

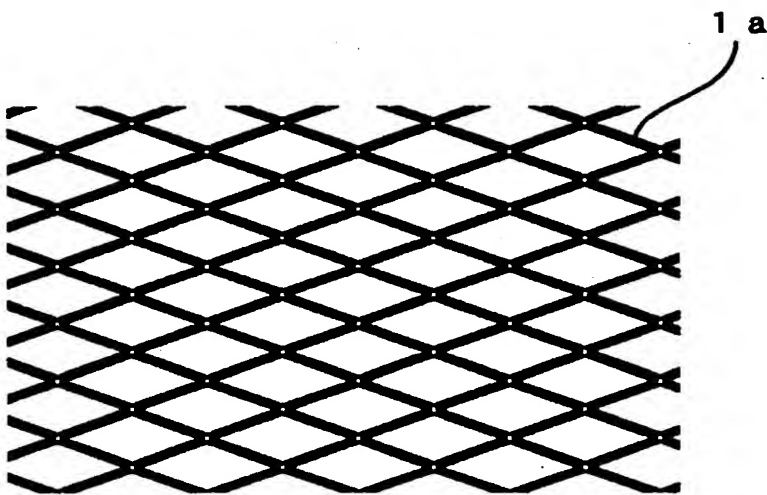
4 電池容器

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極集電体に正極材料を付与した正極と、負極と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池を繰り返して充放電させた場合にも、正極材料と正極集電体とが十分に接触して、放電容量が低下するのを防止し、充放電サイクル特性に優れたりチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極集電体 1 a に正極材料を付与した正極 1 と、負極 2 と、非水電解質とを備えたりチウム二次電池において、正極集電体に、マンガンが 0. 1 ～ 1 0 重量%の範囲で含有されたアルミニウム合金で構成された充填空間を有する基材を用いた。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社